

03. 8. 2004

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

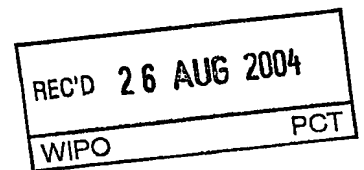
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2003年 7月25日  
Date of Application:

出願番号 特願2003-279738  
Application Number:  
[ST. 10/C]: [JP2003-279738]

出願人 旭化成ケミカルズ株式会社  
Applicant(s):



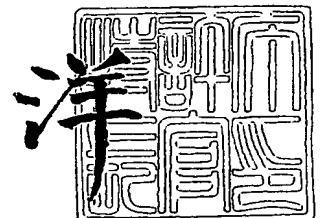
PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

BEST AVAILABLE COPY

2004年 7月29日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小川



【書類名】 特許願  
【整理番号】 X1030913  
【あて先】 特許庁長官 殿  
【国際特許分類】 C07B 33/00  
C07C241/00

【発明者】  
【住所又は居所】 岡山県倉敷市潮通 3 丁目 1 3 番 1 旭化成株式会社内  
【氏名】 鈴木 賢

【発明者】  
【住所又は居所】 神奈川県川崎市川崎区夜光 1 丁目 3 番 1 号 旭化成株式会社内  
【氏名】 山本 伸一

【特許出願人】  
【識別番号】 0000000033  
【氏名又は名称】 旭化成株式会社  
【代表者】 蛭田 史郎

【代理人】  
【識別番号】 100103436  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 武井 英夫

【選任した代理人】  
【識別番号】 100068238  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 清水 猛

【選任した代理人】  
【識別番号】 100095902  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 伊藤 穰

【選任した代理人】  
【識別番号】 100108693  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 鳴井 義夫

【手数料の表示】  
【予納台帳番号】 033396  
【納付金額】 21,000円

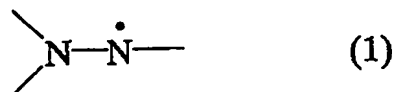
【提出物件の目録】  
【物件名】 特許請求の範囲 1  
【物件名】 明細書 1  
【物件名】 要約書 1  
【包括委任状番号】 9713923

## 【書類名】 特許請求の範囲

## 【請求項 1】

分子状酸素により反応基質を酸化する触媒であって、下記式 (1) に示す、3 価数のヒドラジル基上にラジカルを有するヒドラジラジカル化合物及び／又は下記式 (2) に示す、ヒドラジンの 4 個の水素原子のうち 3 個が置換基で置換されているヒドラジン化合物を有する酸化触媒。

## 【化 1】



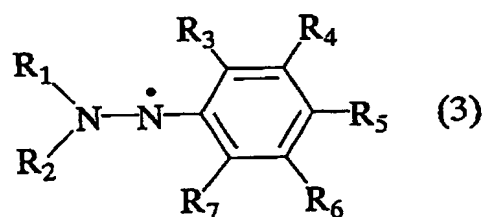
## 【化 2】



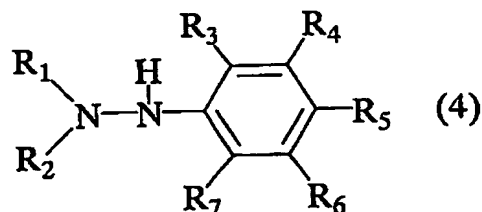
## 【請求項 2】

ヒドラジラジカル化合物及びヒドラジン化合物が、それぞれ下記式 (3) 及び式 (4) で表される化合物である請求項 1 記載の酸化触媒。

## 【化 3】



## 【化 4】



(式中、 $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$ 、 $\text{R}_3$ 、 $\text{R}_4$ 、 $\text{R}_5$ 、 $\text{R}_6$ 、 $\text{R}_7$  は、それぞれ独立に水素原子、脂肪族基、芳香族基、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、ニトロ基、ニトロソ基、シアノ基、ハロアルキル基、アミノ基、イミノ基、アゾ基、アルデヒド基、スルホ基、アルコキシ基、アリーロキシ基、アルコキシカルボニル基、アリーロキシカルボニル基、アシル基またはカルボキシ基を示す (但し、 $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$  は水素原子以外の基である。))

## 【請求項 3】

ヒドラジラジカル化合物が、1, 1-ジフェニル-2-ピクリルヒドラジル、ヒドラジン化合物が、1, 1-ジフェニル-2-ピクリルヒドラジンである請求項 1 又は 2 記載の酸化触媒。

## 【請求項 4】

ヒドラジラジカル化合物及び／又はヒドラジン化合物と酸化促進剤との組み合わせか

らなることを特徴とする請求項 1～3 のいずれかに記載の酸化触媒。

【請求項 5】

酸化促進剤が、遷移金属化合物であることを特徴とする請求項 4 記載の酸化触媒。

【請求項 6】

遷移金属化合物が、周期律表第 3、4、5、6、7、8、9、10、11 及び 12 族に属する元素の群から選ばれる少なくとも 1 種の元素を含むことを特徴とする請求項 5 記載の酸化触媒。

【請求項 7】

周期律表第 3、4、5、6、7、8、9、10、11 及び 12 族に属する元素が、ランタノイド元素、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Re、Fe、Ru、Os、Co、Rh、Ir、Ni、Pd、Pt、Cu、Ag、Au、Zn、Cdであることを特徴とする請求項 6 記載の酸化触媒。

【請求項 8】

請求項 1～7 のいずれかに記載の酸化触媒の存在下、分子状酸素と反応基質を接触させることを特徴とする化学物質の製造方法。

【請求項 9】

反応基質が、アルカン類、オレフィン類、アルコール類、ケトン類、芳香族化合物、フェノール類、硫黄化合物またはアミン類である請求項 8 記載の化学物質の製造方法。

【請求項 10】

反応基質がアミン類である請求項 9 記載の化学物質の製造方法。

【請求項 11】

アミン類が環状脂肪族第一級アミンであり、化学物質が環状脂肪族オキシムである請求項 10 記載の方法。

【書類名】明細書

【発明の名称】酸化触媒

【技術分野】

【0001】

本発明は、化学合成に有効な酸化触媒及びそれを用いる化学物質の製造方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

酸化反応は、有機合成における最も基本的な物質変換法の一つであり、これまで数多くの酸化プロセスが実用化されてきた。従来、工業的によく知られた酸化反応としては、例えば、アルカン類、オレフィン類、アルコール類、ケトン類、アルデヒド類、エーテル類、芳香族化合物、フェノール類、アミン類、硫黄化合物などの酸化反応が挙げられる。

しかしながら、多くの触媒的な酸素酸化方法では、分子状酸素を活性化するために高温、高压条件を必要とするため、目的化合物の選択率が低く、多くの副生物が生じるので、さまざまな分離工程を必要とする等の不利な点があり、現状では、経済性、安全性、環境調和性等の実用面の観点から必ずしも満足できる水準に達しているとは言えず、高効率で高選択的なより安価な新しい酸化方法の開発が待たれている。酸化方法としては、前述した種々の酸化反応を、過酸化水素などの高価な酸化剤を用いることなく、触媒の存在下に基質を分子状酸素で直接酸化することによって行う方法が工業的、経済的な見地からも望まれている。

【0003】

一方、近年、生体触媒系を模倣した酸化方法として、反応系内に酸素と水素、一酸化炭素、アルデヒド等の還元剤を共存させて穏和な条件で活性酸素種を発生させる方法が行なわれている。しかしながら、この方法は、目的化合物の選択性は向上するが、還元剤が共存するために爆発の危険性が大きく、また還元剤の利用効率が低いなどの欠点があり、工業的に実用的な製造方法とは言い難い。

このような問題を改善すべく、近年、還元剤を加えることなく、穏和な条件で、分子状酸素により種々の反応基質を酸化させる新しい酸化触媒の開発が行われている。

N-ヒドロキシフタルイミド等のイミド化合物を酸化触媒として用いて、分子状酸素によりアルカン、アルコール、ケトン等を酸化させる方法が提案されている（例えば、特許文献1参照）。該方法においては、穏和な条件で基質の選択酸化を可能としているが、イミド化合物の使用量が基質に対して10モル%程度と多く、触媒活性が不十分であり、目的化合物の選択率および収率等の点においても必ずしも満足できるものになっていない。

【0004】

また、アルコール類を選択的に酸化する方法において、2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジンN-オキシド（TEMPO）等のニトロキシルラジカルを触媒として使用することが知られている（非特許文献1参照）。この方法においては、TEMPOとルテニウム化合物との組み合わせからなる触媒を用いて、アルコール類を選択的にカルボニル化合物等に変換させているが、触媒活性が低く、反応速度が遅いという問題点を有している。また、この方法を含め、TEMPOを酸化触媒として使用する多くの技術は、アルコール類の選択酸化に限られており、該触媒が広範囲な酸化反応に適用できる汎用性のあるものとは言い難い。

一方、ナイロン-6の原料であるε-カプロラクタムの中間体として有用な化合物であるシクロヘキサノンオキシムは、原料としてシクロヘキサミンを用いて酸化剤と反応させることによって合成することができる。具体的には、酸化剤に過酸化水素を用いる方法として、（1）Mo、W及びUからなる群より選ばれる少なくとも1種の金属を含む触媒の存在下にて行う方法（特許文献2参照）、（2）チタンシリカライト、或いはバナジウムシリカライトを触媒として用いる方法（非特許文献2、3参照）等、酸化剤に有機ヒドロペルオキシドを用いる方法としては、（3）Ti、V、Cr、Se、Zr、Nb、Mo、Te、Ta、W、Re、及びUからなる群より選ばれる少なくとも1種の金属を含む

触媒の存在下にて行う方法（特許文献3参照）等が挙げられる。

【0005】

また、酸化剤に分子状酸素を用いる方法としては、(4)  $\text{SiO}_2$  ゲル、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  を含み、所望により  $\text{WO}_3$  と組み合わせた固体触媒の存在下にて気相中で行う方法（特許文献4、5参照）、(5)  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$  又はハイドロタルサイトと共に酸化タングステンを含有する固体触媒の存在下にて気相中で行う方法（非特許文献4、5参照）、(6) 第三級アルコールの存在下に、好ましくはアンモニアガスを存在させ、タングステン酸、リントングステン酸、モリブデン酸、セレン酸、亜セレン酸等の触媒を用いて液相で反応させる方法（特許文献6参照）、(7) 周期律表の第4族（Ti、Zr及びHf）に属する少なくとも1種の元素の化合物の存在下にて液相中で行う方法（特許文献7参照）等が挙げられる。

しかしながら、これらの公知の方法においては、例えば、上記(1)～(3)の方法では、酸化剤として高価な過酸化水素または有機ヒドロペルオキシドを用いる問題点があり、さらに工業的に実施する際には、酸化剤の取り扱いに関わる既知の操作上の危険性を伴う。また、有機ヒドロペルオキシドを用いる場合には、ヒドロペルオキシドの還元由来する生成物が反応液に含まれる為、分離及び精製操作が煩雑になる等の問題がある。これらの問題を解決する為に、空気又は酸素等の分子状酸素を酸化剤として用いる上記(4)～(7)の方法が提案されている。

【0006】

(4)、(5)の方法は、反応温度120～250℃の比較的過酷な気相の操作条件を用いている。本発明者らの検討によれば、反応温度160℃以上の気相の操作条件においては、触媒の表面にタール状副生成物及び高沸点の有機炭素質が蓄積し、触媒が容易に失活する、という問題点を有していることが分かった。また、生成するシクロヘキサノンオキシムの選択率は60%程度と低く、反応空間当たりの反応量、すなわち生産性が低いという問題も有している。環状脂肪族第一級アミンの酸化反応は発熱反応であると同時に、目的生成物であるオキシム類は熱的に不安定であることが知られている。本酸化反応を工業的に実施する上では、反応除熱が容易な液相反応は気相反応に対して有利であり、かつ、生成オキシムの逐次分解や逐次酸化を抑制しうる穏和な温度条件において液相下で反応させる製造方法が望まれている。

【0007】

(6)、(7)の方法は、液相条件にて反応温度50～150℃の比較的温和な条件で反応を実施している。(6)の方法は、反応溶媒としてt-ブタノール、触媒としてリントングステン酸を用いる反応例が示されている。しかしながら、シクロヘキサノンオキシムの収率は数%程度と低い。(7)の方法は、触媒としてチタン化合物を用い、反応溶媒としてジエチレングリコールジメチルエーテル（ジグリム）、t-ブタノール、ジメチルホルムアミド、アセトニトリル、トリエチルアミン、水を用いる反応例が示されている。しかしながら、生成するオキシムの選択率は約30～50%と低く、また反応活性も低いという問題点を有している。

以上から明らかなように、酸化反応、例えば酸素酸化反応によって、種々の化学物質、例えばシクロヘキサノンオキシムを穏和な条件で高選択率かつ高効率に製造する方法や、そのために用いる優れた性能を有する酸化触媒が望まれていた。

【0008】

【特許文献1】特開平08-038909号公報

【特許文献2】米国特許第2,706,204号明細書

【特許文献3】米国特許第3,960,954号明細書

【特許文献4】米国特許第4,337,358号明細書

【特許文献5】米国特許第4,504,681号明細書

【特許文献6】特公昭47-025324号公報

【特許文献7】欧州特許第395046号明細書

【非特許文献1】Chem. Comm., 1591, 1999

【非特許文献2】Tetrahedron, 51 (41), 11305 (1995)

【非特許文献3】Catal. Lett., 28 (2~4), 263 (1994)

【非特許文献4】Journal of Molecular Catalysis A; Chemical, 160, 393 (2000)

【非特許文献5】Petroleum and Coal, 41, 177 (1999)

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

本発明の目的は、穏和な条件下で、分子状酸素により反応基質、例えば、アルカン類、オレフィン類、アルコール類、ケトン類、アルデヒド類、エーテル類、芳香族化合物、フェノール類、硫黄化合物、アミン類などを酸化することにより、有用な化学物質を高選択率、高効率かつ経済的な方法で製造しうる酸化触媒を提供すること、及び該酸化触媒を使用する化学物質の製造方法を提供することであり、更には、分子状酸素によるシクロヘキシルアミンの選択酸化反応により、シクロヘキサノンオキシムを高選択率かつ高効率で製造する方法を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明者らは、かかる従来技術の問題点を解決すべく鋭意検討した結果、1, 1-ジフェニル-2-ピクリルヒドラジルなどのヒドラジラジカル化合物及び／又は1, 1-ジフェニル-2-ピクリルヒドラジンなどのヒドラジン化合物、または前記ヒドラジラジカル化合物及び／又はヒドラジン化合物と遷移金属化合物などの酸化促進剤との組み合わせからなる酸化触媒の存在下、分子状酸素を用いて穏和な条件でアルカン類、オレフィン類、アルコール類、ケトン類、芳香族化合物、フェノール類、硫黄化合物、アミン類などを高選択率かつ高効率で酸化できることを見出し、この知見に基づいて本発明をなすに至った。

【0011】

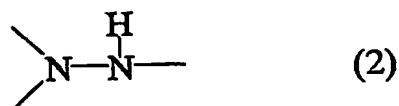
すなわち、本発明は、

[1] 分子状酸素により反応基質を酸化する触媒であって、下記式(1)に示す、3価数のヒドラジル基上にラジカルを有するヒドラジラジカル化合物及び／又は下記式(2)に示すヒドラジンの4個の水素原子のうち3個が置換基で置換されているヒドラジン化合物を有する酸化触媒、

【化1】



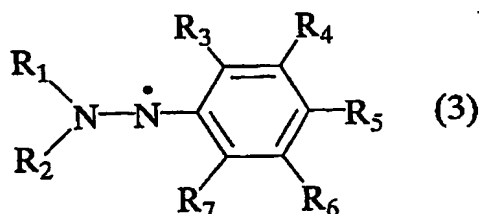
【化2】



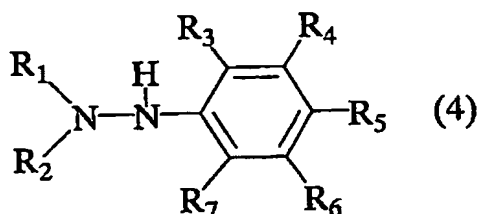
【0012】

[2] ヒドラジラジカル化合物及びヒドラジン化合物が、それぞれ下記式(3)及び式(4)で表される化合物である上記[1]の酸化触媒、

## 【化3】



## 【化4】



(式中、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$ 、 $R_6$ 、 $R_7$ は、それぞれ独立に水素原子、脂肪族基、芳香族基、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、ニトロ基、ニトロソ基、シアノ基、ハロアルキル基、アミノ基、イミノ基、アゾ基、アルデヒド基、スルホ基、アルコキシ基、アリーロキシ基、アルコキシカルボニル基、アリーロキシカルボニル基、アシル基またはカルボキシ基を示す(但し、 $R_1$ 、 $R_2$ は水素原子以外の基である。))

## 【0013】

[3] ヒドラジラジカル化合物が、1, 1-ジフェニル-2-ピクリルヒドラジル、ヒドラジン化合物が、1, 1-ジフェニル-2-ピクリルヒドラジンである上記[1]又は[2]の酸化触媒、

[4] ヒドラジラジカル化合物及び/又はヒドラジン化合物と酸化促進剤との組み合わせからなることを特徴とする上記[1]～[3]のいずれかに記載の酸化触媒、

[5] 酸化促進剤が、遷移金属化合物であることを特徴とする上記[4]の酸化触媒、

[6] 遷移金属化合物が、周期律表第3、4、5、6、7、8、9、10、11及び12族に属する元素の群から選ばれる少なくとも1種の元素を含むことを特徴とする上記5の酸化触媒、

[7] 周期律表第3、4、5、6、7、8、9、10、11及び12族に属する元素が、ランタノイド元素、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Re、Fe、Ru、Os、Co、Rh、Ir、Ni、Pd、Pt、Cu、Ag、Au、Zn、Cdであることを特徴とする上記6の酸化触媒、

## 【0014】

[8] 上記[1]～[7]のいずれかに記載の酸化触媒の存在下、分子状酸素と反応基質を接触させることを特徴とする化学物質の製造方法、

[9] 反応基質が、アルカン類、オレフィン類、アルコール類、ケトン類、芳香族化合物、フェノール類、硫黄化合物またはアミン類である上記[8]の化学物質の製造方法、

[10] 反応基質がアミン類である上記[9]の化学物質の製造方法、

[11] アミン類が環状脂肪族第一級アミンであり、化学物質が環状脂肪族オキシムである上記[10]の化学物質の製造方法、

## 【発明の効果】

## 【0015】

本発明の酸化触媒を用いることにより、有用な化学物質を穏和な条件で高選択率、高効率かつ経済的な方法で製造することができ、高価な酸化剤の使用、低い目的化合物の収



率及び選択率、製造工程の煩雑さ、エネルギーの大量消費等の従来の触媒プロセスが抱える問題点を克服することができる。例えば、実施例に示すように、本発明の酸化触媒を用いて、分子状酸素とシクロヘキシルアミンを接触させることにより、シクロヘキサノンオキシムを穏和な条件で高選択率かつ高効率的に製造することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0016】

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明の酸化触媒は、下記式(1)に示す、3価数のヒドラジル基上にラジカルを有するヒドラジラジカル基を含むヒドラジラジカル化合物及び／又は下記式(2)に示すヒドラジンの4個の水素原子のうち3個が置換基で置換されているヒドラジン化合物を有する。

【化5】



【化6】



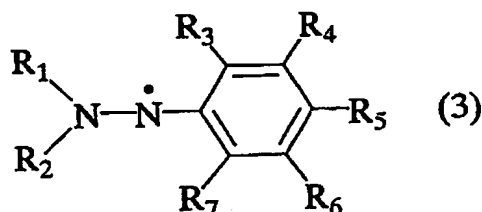
【0017】

ヒドラジラジカル基を含む化合物及びヒドラジン基を含む化合物は、種々の置換基を有するものから構成される。置換基としては、例えば、置換または無置換であり、鎖状、環状または分岐状の脂肪族基、置換または無置換の芳香族基、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、ニトロ基、ニトロソ基、シアノ基、アミノ基、イミノ基、アゾ基、カルボニル基、カルボキシ基、アルコキシ基、ハロアルキル基、メルカプト基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アリールオキシ基、アシル基、アシルオキシ基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、スルホ基、スルフィル基、スルホニル基、および複素環基などが挙げられる。

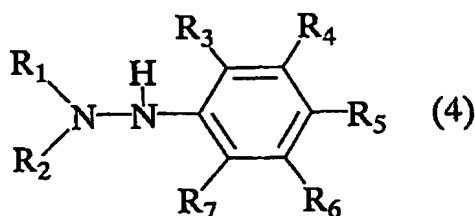
【0018】

好ましいヒドラジラジカル化合物及びヒドラジン化合物としては、それぞれ下記式(3)及び式(4)で表される化合物である。

【化7】



## 【化8】



## 【0019】

式(3)及び式(4)において、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$ 、 $R_6$ 、 $R_7$ は、それぞれ独立に水素原子、脂肪族基、芳香族基、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、ニトロ基、ニトロソ基、シアノ基、ハロアルキル基、アミノ基、イミノ基、アゾ基、アルデヒド基、スルホ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アシル基またはカルボキシ基を示す(但し、 $R_1$ 、 $R_2$ は水素原子以外の基である。)。該脂肪族基は飽和または不飽和であってもよく、置換基で置換されていてもまたは無置換であってもよく、鎖状、環状または分岐状であってもよい。また、該脂肪族基は1つ以上の酸素、窒素、硫黄、ケイ素、リン、ホウ素またはハロゲン原子を含んでもよい。該芳香族基は置換基で置換されていてもまたは無置換であってもよく、1つ以上の酸素、窒素、硫黄、ケイ素、リン、ホウ素またはハロゲン原子を含んでもよい。該ヒドロキシ基は金属原子と塩を形成していてもよい。ニトロ基、ニトロソ基、シアノ基、アミノ基、イミノ基、アゾ基、スルホ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アシル基、カルボキシ基も置換基で置換されていてもまたは無置換であってもよく、1つ以上の酸素、窒素、硫黄、ケイ素、リン、ホウ素またはハロゲン原子を含んでもよい。置換基で置換されている場合の置換基としては、脂肪族基、芳香族基、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、ニトロ基、ニトロソ基、シアノ基、ハロアルキル基、アミノ基、イミノ基、アゾ基、アルデヒド基、スルホ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アシル基またはカルボキシ基が挙げられる。また、 $R_1 \sim R_7$ のいずれかが環を形成していてもよい。

## 【0020】

上記式中、 $R_1$ および $R_2$ の例としては、好ましくは置換もしくは無置換の脂肪族基および芳香族基が挙げられ、その置換基としては、脂肪族基、芳香族基、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、アミノ基、スルホ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アシル基、カルボキシ基、ハロアルキル基等が挙げられる。また、 $R_3$ 、 $R_5$ および $R_7$ の例としては、好ましくは水素原子、脂肪族基、芳香族基、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、ニトロ基、シアノ基、アミノ基、イミノ基、アルデヒド基、スルホ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アシル基またはカルボキシ基等が挙げられる。また、 $R_4$ および $R_6$ の例としては、好ましくは水素原子、脂肪族基、ハロゲン原子、アミノ基、イミノ基、アルコキシ基等が挙げられる。

## 【0021】

具体的なヒドラジラジカル化合物の例としては、例えば、 $\alpha$ ， $\alpha$ -ジフェニル- $\beta$ -2，6-ジニトロフェニルヒドラジル、N，N-ジフェニル-N'-(2，4，6-トリシアニフェニル)-ヒドラジル、N，N-ジフェニル-N'-(p-クロロ-テトラシアニフェニル)-ヒドラジル、ジフェニル-(2，4-ジニトロフェニル)-ヒドラジル、N，N-ジフェニル-N'-(2，6-ジニトロ-4-カルボキシフェニル)-ヒドラジル、N，N-ジフェニル-N'-(2，6-ジニトロ-4-スルフォフェニルヒドラジル)、2-(3-メチル-2，4，6-トリニトロフェニル)-1，1-ジフェニルヒドラジル、 $\alpha$ ， $\alpha$ -ジフェニル- $\beta$ -[2，4，6-トリス-(メトキシカルボニル

) -フェニル] -ヒドラジル、ジフェニル- (ジニトロースルフォーフェニル) -ヒドラジル、 $\alpha$ ,  $\alpha$ -ジフェニル- $\beta$ - (3-クロロ-2, 4, 6-トリニトロフェニル) -ヒドラジル、N, N-ジフェニル-N' - (2, 4, 6-トリニトロ-3-メトキシフェニル) -ヒドラジル、N, N-ジフェニル-N' - (4-ブロム-2, 6-ジニトロフェニル) -ヒドラジル、N, N-ジフェニル-N' - (3, 5-ジクロロ-2, 4, 6-トリシアニフェニル) -ヒドラジル、トリフェニルヒドラジル、N- (4-クロロフェニル) -N, N'-ジフェニルヒドラジル、

**【0022】**

1, 1-ジフェニル-2-ピクリルヒドラジル、2, 2-ジ (4-t-オクチルフェニル) -1-ピクリルヒドラジル、N' - (4-フルオロフェニル) -N' フェニル-N-ピクリルヒドラジル、N' - (4-プロモフェニル) -N' -フェニル-N-ピクリルヒドラジル、2-フェニル-2- (4-ニトロフェニル) -1-ピクリルヒドラジル、1-ピクリル-2, 2-ジ (ビフェニルイル- (4)) -ヒドラジル、2, 2-ビス (p-ニトロフェニル) -1-ピクリルヒドラジル、 $\alpha$ -ペンタフルオフェニル- $\alpha$ -フェニル- $\beta$ -ピクリルヒドラジル、N' - (4-クロロフェニル) -N' -フェニル-N-ピクリルヒドラジル、 $\alpha$ -フェニル- $\alpha$ - (4-メトキシフェニル) - $\beta$ -ピクリルヒドラジル、 $\alpha$ -ペンタクロロフェニル- $\alpha$ -フェニル- $\beta$ -ピクリルヒドラジル、N' -メチル-N' -フェニル-N-ピクリルヒドラジル、N-ピクリル-N', N'-ジ-p-トルイル-ヒドラジル、1-ピクリル-2, 2-ビス- (4-クロロフェニル) -ヒドラジル、1-シアノ-2, 2-ジフェニルヒドラジル、N-ベンゾイル-N', N'-ジフェニルヒドラジル、 $\alpha$ ,  $\alpha$ -ジフェニル- $\beta$ -p-ニトロフェニルベンゾイルヒドラジル、N-トリス- (4-ニトロフェニル) -メチル-N', N'-ジフェニルヒドラジル、1, 1-ジフェニル-2- (2, 4-ジニトロ-1-ナフチル) ヒドラジル、1-シアノ-2, 2-ビス (3, 5-ジ-t-ブチルフェニル) ヒドラジルなどが挙げられる。

**【0023】**

好ましいヒドラジル化合物としては、 $\alpha$ ,  $\alpha$ -ジフェニル- $\beta$ -2, 6-ジニトロフェニルヒドラジル、N, N-ジフェニル-N' - (2, 4, 6-トリシアニフェニル) -ヒドラジル、ジフェニル- (2, 4-ジニトロフェニル) -ヒドラジル、N, N-ジフェニル-N' - (2, 6-ジニトロ-4-カルボキシフェニル) -ヒドラジル、N, N-ジフェニル-N' - (2, 6-ジニトロ-4-スルフォーフェニルヒドラジル)、2- (3-メチル-2, 4, 6-トリニトロフェニル) -1, 1-ジフェニルヒドラジル、 $\alpha$ ,  $\alpha$ -ジフェニル- $\beta$ - (3-クロロ-2, 4, 6-トリニトロフェニル) -ヒドラジル、N, N-ジフェニル-N' - (2, 4, 6-トリニトロ-3-メトキシフェニル) -ヒドラジル、N, N-ジフェニル-N' - (4-ブロム-2, 6-ジニトロフェニル) -ヒドラジル、1, 1-ジフェニル-2-ピクリルヒドラジル、2, 2-ジ (4-t-オクチルフェニル) -1-ピクリルヒドラジル、N' - (4-フルオロフェニル) -N' -フェニル-N-ピクリルヒドラジル、N' - (4-プロモフェニル) -N' -フェニル-N-ピクリルヒドラジル、

**【0024】**

1-ピクリル-2, 2-ジ (ビフェニルイル- (4)) -ヒドラジル、 $\alpha$ -ペンタフルオフェニル- $\alpha$ -フェニル- $\beta$ -ピクリルヒドラジル、 $\alpha$ -フェニル- $\alpha$ - (4-メトキシフェニル) - $\beta$ -ピクリルヒドラジル、N' -メチル-N' -フェニル-N-ピクリルヒドラジルなどであり、さらに好ましくは、 $\alpha$ ,  $\alpha$ -ジフェニル- $\beta$ -2, 6-ジニトロフェニルヒドラジル、N, N-ジフェニル-N' - (2, 4, 6-トリシアニフェニル) -ヒドラジル、N, N-ジフェニル-N' - (2, 6-ジニトロ-4-カルボキシフェニル) -ヒドラジル、N, N-ジフェニル-N' - (2, 6-ジニトロ-4-スルフォーフェニルヒドラジル)、N, N-ジフェニル-N' - (4-ブロム-2, 6-ジニトロフェニル) -ヒドラジル、1, 1-ジフェニル-2-ピクリルヒドラジル、2, 2-ジ (4-t-オクチルフェニル) -1-ピクリルヒドラジル、N' - (4-フルオロフェニル) -N' -フェニル-N-ピクリルヒドラジル、1-ピクリル-2, 2-ジ (ビフェニル

イルー(4))ーヒドラジル、N'ーメチルーN'ーフェニルーNーヒクリルヒドラジルなどであり、特に好ましくは1, 1ージフェニルー2ーピクリルヒドラジルである。

#### 【0025】

具体的なヒドラジン化合物の例としては、例えば、 $\alpha$ ,  $\alpha$ ージフェニルー $\beta$ ー2, 6ージニトロフェニルヒドラジン、N, NージフェニルーN'ー(2, 4, 6ートリシアンフェニル)ーヒドラジン、N, NージフェニルーN'ー(pークロローテトラシアンフェニル)ーヒドラジン、ジフェニルー(2, 4ージニトロフェニル)ーヒドラジン、N, NージフェニルーN'ー(2, 6ージニトロー4ーカルボキシフェニル)ーヒドラジン、N, NージフェニルーN'ー(2, 6ージニトロー4ースルフォフェニルヒドラジン)、2ー(3ーメチルー2, 4, 6ートリニトロフェニル)ー1, 1ージフェニルヒドラジン、 $\alpha$ ,  $\alpha$ ージフェニルー $\beta$ ー[2, 4, 6ートリスー(メトキシカルボニル)ーフェニル]ーヒドラジン、ジフェニルー(ジニトロスルフォフェニル)ーヒドラジン、 $\alpha$ ,  $\alpha$ ージフェニルー $\beta$ ー(3ークロロー2, 4, 6ートリニトロフェニル)ーヒドラジン、N, NージフェニルーN'ー(2, 4, 6ートリニトロー3ーメトキシフェニル)ーヒドラジン、N, NージフェニルーN'ー(4ーブロムー2, 6ージニトロフェニル)ーヒドラジン、N, NージフェニルーN'ー(3, 5ージクロロー2, 4, 6ートリシアンフェニル)ーヒドラジン、トリフェニルヒドラジン、Nー(4ークロロフェニル)ーN', N'ージフェニルヒドラジン、1, 1ージフェニルー2ーピクリルヒドラジン、2, 2ージ(4ー $\alpha$ ーオクチルフェニル)ー1ーピクリルヒドラジン、N'ー(4ーフルオロフェニル)ーN'ーフェニルーNーピクリルヒドラジン、N'ー(4ーブロモフェニル)ーN'ーフェニルーNーピクリルヒドラジン、

#### 【0026】

2ーフェニルー2ー(4ーニトロフェニル)ー1ーピクリルヒドラジン、1ーピクリルー2, 2ージ(ピフェニルイルー(4))ーヒドラジン、2, 2ービス(pーニトロフェニル)ー1ーピクリルヒドラジン、 $\alpha$ ーペンタフルオフェニルー $\alpha$ ーフェニルー $\beta$ ーピクリルヒドラジン、N'ー(4ークロロフェニル)ーN'ーフェニルーNーピクリルヒドラジン、 $\alpha$ ーフェニルー $\alpha$ ー(4ーメトキシフェニル)ー $\beta$ ーピクリルヒドラジン、 $\alpha$ ーペンタクロロフェニルー $\alpha$ ーフェニルー $\beta$ ーピクリルヒドラジン、N'ーメチルーN'ーフェニルーNーピクリルヒドラジン、NーピクリルーN', N'ージーpートルイルーヒドラジン、1ーピクリルー2, 2ービス(4ークロロフェニル)ーヒドラジン、1ーシアノー2, 2ージフェニルヒドラジン、NーベンゾイルーN, N'ージフェニルヒドラジン、 $\alpha$ ,  $\alpha$ ージフェニルー $\beta$ ーpーニトロフェニルベンゾイルヒドラジン、Nートリスー(4ーニトロフェニル)ーメチルーN', N'ージフェニルヒドラジン、1, 1ージフェニルー2ー(2, 4ージニトロー1ーナフチル)ヒドラジン、1ーシアノー2, 2ービス(3, 5ージ $\alpha$ ーブチルフェニル)ヒドラジンなどが挙げられる。

#### 【0027】

好ましいヒドラジン化合物としては、 $\alpha$ ,  $\alpha$ ージフェニルー $\beta$ ー2, 6ージニトロフェニルヒドラジン、N, NージフェニルーN'ー(2, 4, 6ートリシアンフェニル)ーヒドラジン、ジフェニルー(2, 4ージニトロフェニル)ーヒドラジン、N, NージフェニルーN'ー(2, 6ージニトロー4ーカルボキシフェニル)ーヒドラジン、N, NージフェニルーN'ー(2, 6ージニトロー4ースルフォフェニルヒドラジン)、2ー(3ーメチルー2, 4, 6ートリニトロフェニル)ー1, 1ージフェニルヒドラジン、 $\alpha$ ,  $\alpha$ ージフェニルー $\beta$ ー(3ークロロー2, 4, 6ートリニトロフェニル)ーヒドラジン、N, NージフェニルーN'ー(2, 4, 6ートリニトロー3ーメトキシフェニル)ーヒドラジン、N, NージフェニルーN'ー(4ーブロムー2, 6ージニトロフェニル)ーヒドラジン、1, 1ージフェニルー2ーピクリルヒドラジン、2, 2ージ(4ー $\alpha$ ーオクチルフェニル)ー1ーピクリルヒドラジン、N'ー(4ーフルオロフェニル)ーN'ーフェニルーNーピクリルヒドラジン、N'ー(4ーブロモフェニル)ーN'ーフェニルーNーピクリルヒドラジン、1ーピクリルー2, 2ージ(ピフェニルイルー(4))ーヒドラジン、 $\alpha$ ーペンタフルオフェニルー $\alpha$ ーフェニルー $\beta$ ーピクリルヒドラジン、

$\alpha$ -フェニル- $\alpha$ -(4-メトキシフェニル)- $\beta$ -ピクリルヒドラジン、

【0028】

N'-メチル-N'-フェニル-N-ピクリルヒドラジンなどであり、さらに好ましくは、 $\alpha$ 、 $\alpha$ -ジフェニル- $\beta$ -2,6-ジニトロフェニルヒドラジン、N,N-ジフェニル-N'- (2,4,6-トリシアニフェニル)-ヒドラジン、N,N-ジフェニル-N'- (2,6-ジニトロ-4-カルボキシフェニル)-ヒドラジン、N,N-ジフェニル-N'- (2,6-ジニトロ-4-スルホフェニルヒドラジン)、N,N-ジフェニル-N'- (4-ブロム-2,6-ジニトロフェニル)-ヒドラジン、1,1-ジフェニル-2-ピクリルヒドラジン、2,2-ジ(4-tert-オクチルフェニル)-1-ピクリルヒドラジン、N'- (4-フルオロフェニル)-N'フェニル-N-ピクリルヒドラジン、1-ピクリル-2,2-ジ(ビフェニルイル-(4))-ヒドラジン、N'-メチル-N'-フェニル-N-ピクリルヒドラジンなどであり、特に好ましくは1,1-ジフェニル-2-ピクリルヒドラジンである。

【0029】

これら化合物は、単独もしくは2種以上からなる混合物としても使用できる。また、これら化合物からなる酸化触媒の使用量は、反応によっても異なり、所望の触媒効果が得られる量であればよく、反応基質1モルに対し、通常、0.0001~0.3モル、好ましくは0.0005~0.1モル、さらに好ましくは0.001~0.05モルの範囲である。

両化合物を混合する場合のそれぞれの使用量は、ヒドラジラジカル化合物1モルに対して、通常、0.001~0.999モル、好ましくは、0.01~0.99モル、さらに好ましくは、0.1~0.9モルの範囲である。

【0030】

本発明において用いられる酸化促進剤とは、本発明の酸化触媒とともに反応系内に添加することによって、酸化反応を促進するものである。該酸化促進剤としては、種々の金属、金属酸化物、金属塩、或いは有機金属化合物が使用できるが、遷移金属元素から選ばれる少なくとも1種の元素を含む金属化合物であることが好ましい。遷移金属化合物としては、周期律表第3、4、5、6、7、8、9、10、11及び12に属する元素から選ばれる少なくとも1種の元素を含むものが好ましい。さらに好ましくは、3族に属する元素としては、元素記号La、Ce、Sm、Eu、Ac、Th等で表されるランタノイド元素であり、4族元素としては、元素記号Ti、Zr、Hfで表される元素であり、5族元素としては、元素記号V、Nbで表される元素であり、6族元素としては、元素記号Cr、Mo、Wで表される元素であり、7族元素としては、元素記号Mn、Reで表される元素であり、8族元素としては、元素記号Fe、Ru、Osで表される元素であり、9族元素としては、元素記号Co、Rh、Irで表される元素であり、10族元素としては、元素記号Ni、Pd、Ptで表される元素であり、11族元素としては、元素記号Cu、Ag、Auで表される元素であり、12族元素としては、元素記号Zn、Cdであり、これらの元素群より選ばれる少なくとも1種の元素であることが好ましい。これらの元素は単独であっても、2種以上用いてもよい。

【0031】

これら遷移金属化合物は、無機化合物、有機金属化合物等の化合物として使用されるが、好ましくは金属酸化物、金属水酸化物、金属ハロゲン化物、金属硝酸塩、金属硫酸塩、金属酢酸塩、金属リン酸塩、金属アンモニウム塩、金属カルボニル、金属アセチルアセトナト、及びおよびヘテロポリ酸又はその塩等の各種化合物等、さらにこれらが適当な触媒担体に担持されたものであってもよい。触媒担体としては、活性炭、SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、TiO<sub>2</sub>、ZrO<sub>2</sub>、ZnO、硫酸バリウム、炭酸カリウム、ケイソウ土、ゼオライト等を用いることができる。担持触媒の調製方法としては、公知の触媒調製法、例えば、吸着法、含浸法、共沈法、ゾルーゲル法等を用いて調製することができる。

酸化促進剤の使用量に関しては、反応基質1重量部に対して、通常、0.001~0.

5重量部、好ましくは0.005~0.2重量部の範囲である。

本発明でいう周期律表とは、国際純正及び応用化学連合無機化学命名法(1989年)で定められた周期律表である。

#### 【0032】

本発明で用いられる反応基質としては、実施例で示されるシクロヘキシルアミン以外にも、前記背景技術の欄で説明した酸素酸化反応に有効な種々の反応基質、例えば、アルカン類、オレフィン類、アルコール類、ケトン類、アルデヒド類、エーテル類、芳香族化合物、フェノール類、硫黄化合物、アミン類などが挙げられる。

本発明の酸素酸化反応において好ましい反応基質としては、アルカン類、オレフィン類、アルコール類、ケトン類、芳香族化合物、フェノール類、硫黄化合物、アミン類等が含まれ、アルカン類からはアルコール及び/又はケトン化合物、有機酸、有機過酸化物などが、オレフィン類からはエポキシ化合物、アルコール化合物、ケトン化合物、有機酸、有機過酸化物などが、アルコール類からはアルデヒド化合物、ケトン化合物、有機酸、有機過酸化物などが、ケトンからはエステル化合物、有機酸、有機過酸化物などが、芳香族化合物からはアルコール化合物、ケトン化合物、有機酸などが、フェノール類からはキノン類、有機過酸化物などが、硫黄化合物からはジスルフィド化合物、スルホン酸、スルホキシド化合物などが、アミン類からはイミン化合物、オキシム化合物、ニトロ化合物、ヒドロキシルアミン化合物などが酸化生成物として得られる。

#### 【0033】

具体的には、アルカン類として、例えば、メタン、エタン、プロパン、*n*-ブタン、イソブタン、*n*-ペンタン、*n*-ヘキサン、2-メチルペンタン、3-メチルペンタンなどの脂肪族アルカン、シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロヘプタン、シクロオクタンなどの脂環族アルカンなどが挙げられる。

オレフィン類としては、例えば、エチレン、プロピレン、ブテン、ペンテン、ヘキセン、ヘプテン、オクテン、デセン、3-メチル-1-ブテン、2,3-ジメチル-1-ブテン、塩化アリルなどの脂肪族オレフィン、シクロペンテン、シクロヘキセン、シクロヘプテン、シクロオクテン、シクロデセンなどの脂環族オレフィン、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレンなどの芳香族置換オレフィンなどが挙げられる。

#### 【0034】

アルコールとしては、例えば、メタノール、エタノール、*n*-プロパノール、イソプロパノール、*n*-ブタノール、*s*-ブタノール、*t*-ブタノール、*n*-ペンタノール、*n*-ヘキサノール、*n*-ヘプタノール、アリルアルコール、クロチルアルコールなどの飽和および不飽和脂肪族アルコール、シクロペンタノール、シクロヘキサノール、シクロヘプタノール、メチルシクロヘキサノール、シクロヘキセン-1-オールなどの飽和および不飽和脂環族アルコール、エチレングリコール、プロピレングリコール、トリメチレングリコール、1,3-ブタンジオール、1,2-シクロヘキサジオール、1,4-シクロヘキサジオールなどの脂肪族および脂環族多価アルコール、ベンジルアルコール、サリチルアルコール、ベンズヒドロールなどの芳香族アルコールなどが挙げられる。

ケトン類としては、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、ジプロピルケトン、メチルプロピルケトンなどの脂肪族ケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、シクロオクタノン、2-メチルシクロヘキサノン、2-エチルシクロヘキサノンなどの脂環族ケトン、アセトフェノン、プロピオフェノン、ベンゾフェノンなどの芳香族ケトンなどが挙げられる。

#### 【0035】

芳香族化合物としては、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン、ナフタレン、アントラセンあるいはアルキル基、アリール基、ハロゲン、スルホン基などが置換したそれらの誘導体などが挙げられる。

フェノール類としては、フェノール、クレゾール、キシレノール、ナフトール、アントール(ヒドロキシアントラセン)及びそれらの誘導体(芳香環の水素原子がアルキル基、アリール基、ハロゲン原子、スルホン酸基などで置換されたもの)が挙げられる。

硫黄化合物としては、メチルメルカプタン、エチルメルカプタン、プロピルメルカプタン、ベンジルメルカプタン、チオフェノールなどのメルカプタンなどが挙げられる。

アミン類としては、例えば、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン、ジメチルアミン、ジエチルアミンなどの脂肪族アミン、シクロペンチルアミン、シクロヘキシルアミン、シクロヘプチルアミン、シクロオクチルアミンなどの環状脂肪族アミン、ベンジルアミン、トリイジンなどの芳香族アミンなどが挙げられる。

#### 【0036】

以下に本発明で用いるアミン類を代表例として説明する。

アミン類の中で環状脂肪族第一級アミンが好ましく、飽和の環状脂肪族第一級アミンがより好ましい。例えば、シクロヘキシルアミン、シクロオクチルアミン、シクロペンチルアミン、シクロヘプチルアミン、シクロドデカニルアミン等を用いることができる。シクロヘキシルアミンからはシクロヘキサノンオキシム、シクロオクチルアミンからはシクロオクタノンオキシム、シクロペンチルアミンからはシクロペンタノンオキシム、シクロドデカニルアミンからはシクロドデカノンオキシムを製造することができる。また、環状脂肪族残基が反応条件下で不活性な置換基、例えば、アルキル基で置換された構造の環状脂肪族第一級アミン、例えば、メチルシクロヘキシルアミン等を用いることもできる。

これら反応基質は単独もしくは2種以上からなる混合物として使用することができる。また、必ずしも精製する必要はなく、他の有機化合物との混合物であってもよい。

#### 【0037】

本発明における酸化反応は、気相または液相で、固定床又は懸濁床において、連続式又はバッチ式に行うことができ、なかでも液相下で反応を行うことが好ましい。液相下で行う場合は、無溶媒または溶媒の存在下に反応を行うこともできる。溶媒を用いる場合、溶媒種としては、例えば、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、*t*-ブチルアルコール等の炭素数1～10の第一級、第二級又は第三級アルコール；アセトニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル化合物；ベンゼン、トルエン等の芳香族炭化水素；*n*-ヘキサン、シクロヘキサン等の炭素数6～10の脂肪族、脂環式炭化水素；ジメチルホルムアミド；ジメチルスルホキシド；トリエチルアミン；ジメトキシエタン；ジオキサン；ジグリム；水等を用いることができる。上記いずれの溶媒とも、単独もしくは2種以上からなる混合物としても使用することができる。溶媒の存在下にて操作する場合の反応基質の濃度は、溶媒と反応基質との合計重量に対して、0.1～95重量%、好ましくは、1～30重量%とすることができる。

#### 【0038】

本発明の方法では、反応基質を酸化触媒の存在下、分子状酸素と反応させる方法が用いられる。分子状酸素は、通常、空気、又は窒素及びヘリウムなどの不活性気体との混合物の形態で用いられ、酸素濃度としては、2～23体積%の濃度範囲で用いることが好ましく、より好ましくは3～11体積%の範囲で用いることができるが、酸素濃度は反応系内が爆発組成をとらない範囲が好ましい。

反応系内の全圧としては、例えば、酸素と不活性気体の混合気体を用いて回分反応を実施する際には、用いる触媒及び反応条件により、所望とする基質の反応量、つまり、反応に要する酸素量を考慮した上で、任意の酸素濃度を有する不活性気体との混合気体を所望の全圧にて供給し反応させればよい。反応系内の全圧は、通常、0.01～20MPa、好ましくは0.1～15MPa、さらに好ましくは1～10MPaの範囲である。

#### 【0039】

分子状酸素含有気体の供給方法としては、例えば、回分式の混合攪拌槽型反応器を用いる場合には、分子状酸素含有気体を反応系内に形成される液相部に直接吹き込んでよいし、液相部と接触して存在する気相部に導入してもよい。

反応によって消費される分子状酸素の補給は、任意の気相酸素分圧を保持させるように連続的又は断続的に、純酸素、空気又は希釈酸素ガスを反応系に供給することができる。この他にも、例えば、回分式反応を実施する際には、目的とする基質の反応量に対して、予め、十分な酸素量を保持する酸素含有気体を導入した後、消費酸素の補給を行うことな

く目的の反応収率に達するまで任意の時間、反応を継続させることもできる。

#### 【0040】

本発明における反応温度は、通常20～200℃が好ましく、より好ましくは40～180℃、最も好ましくは60～160℃の範囲で行われる。選択する反応にもよるが、200℃を越えて高温になると生成物の逐次分解又は逐次酸化反応が進行し、高沸点状の副生物が増加することで目的化合物の反応選択性が低下する傾向があり、20℃未満の低温では、反応速度が低下する傾向がある。

反応時間としては、目的化合物の選択率や収率の目標値を定め、適宜選択すればよく、特に制限はないが、通常、数秒ないし数時間である。

反応生成物は、触媒を分離した反応器中の反応混合物から慣用の手段、例えば、蒸留又は抽出などによって回収され、必要によりさらなる分離手段により所望の純度に行うことができる。通常、未反応基質は、反応容器に再循環するのが好ましい。

#### 【0041】

次に、本発明について、シクロヘキシルアミンと酸素からシクロヘキサノンオキシムを製造する反応を例にとって説明する。

本発明の酸化触媒であるヒドラジラジカル化合物、例えば、1, 1-ジフェニル-2-ジフェニルピクリルヒドラジル (DP PH) のようなフリーラジカルは、有機基質のC-H、N-H、PhO-H、S-Hなどの結合から水素原子を引き抜き、相当するラジカル種を選択的に与える。この際、DP PH自身は1, 1-ジフェニル-2-ジフェニルピクリルヒドラジン (DP PH-H) に変換され、DP PHは上記有機基質との反応において水素ラジカルの受容体として作用する。これら反応は古くから知られており、量論的なカップリング反応などに応用されている (例えば、Can. J. Chem. 39, 1588 (1961) 等を参照)。本発明者らは、このような反応特性があるヒドラジラジカル化合物を分子状酸素存在下、反応基質と接触させると、ヒドラジラジカル化合物がラジカル触媒として機能することで、穏和な条件で目的とする含酸素化合物を高選択率かつ高効率で製造できることを見いだした。酸化触媒としては、ヒドラジン化合物もしくはそれら混合物でも同様な効果が得られる。

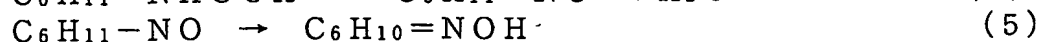
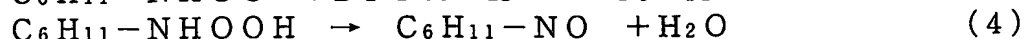
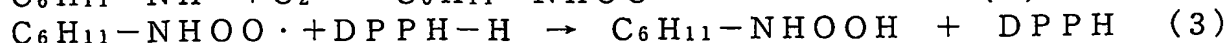
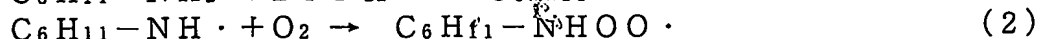
#### 【0042】

本触媒系の機構については必ずしも定かでないが、本反応系においては、DP PHがラジカル触媒 (水素メディエーター) として働くラジカル連鎖機構により反応が進行しているものと推定される。すなわち、以下に示す反応スキームのように、(1) DP PHが穏和な条件でアミンの窒素-水素結合から水素原子を引き抜き、窒素ラジカルとDP PH-Hが生成し、(2) 生成した窒素ラジカルへ酸素分子が挿入されて窒素ペルオキシラジカルが生成し、(3) 窒素ペルオキシラジカルがDP PH-Hの水素原子を引き抜いて窒素ヒドロペルオキシドとなり、DP PHが再生され、(4)、(5) 窒素ヒドロペルオキシドが酸化促進剤などによりレドックス分解されてニトロソシクロヘキサノールが生成し、異性化を経てシクロヘキサノンオキシムが生成するものと考えられる。

#### 【0043】

本発明者らの検討によると、(1) の量論反応は、室温で容易に進行し、生成物としてDP PH-Hとシクロヘキシルアミンのカップリング生成物を与えることがESR、吸光度測定及びGC-MSにより確認された。また、(1) により変換されたDP PH-HのDP PHへの再生は、酸化触媒としてDP PH-Hを用いても同様な効果が得られることから、(3) のように生長ラジカルとの連鎖反応によって、DP PHが生成する機構が考えられる。本反応がラジカル連鎖機構で進行することは、本発明者らによって得られた(イ)～(ハ)の事実から明らかであり、上記で推定した反応機構を支持している。(イ) WO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>などの反応促進剤のみを用いた反応は低温活性が低く、反応誘導期が存在する。(ロ) 添加剤として、(イ) にアゾ化合物や過酸化物などのラジカル開始剤を添加すると反応速度が向上する (特願2003-181974号を参照)。(ハ) 後述する比較例3に示したように、(イ) に2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジンN-オキシド (TEMPO) などのラジカル捕捉剤を添加すると反応が停止する。





## 【0044】

以上説明したように、DPPHなどのヒドラジラジカル化合物またはDPPH-Hなどのヒドラジン化合物は、酸素存在下、有機基質の酸化反応においてラジカル触媒として機能する。従来、DPPHとDPPH-Hは電気化学的には可逆反応であることが知られていたが（例えばElectrochemistry Communications, 1, 406 (1999)を参照）、酸素存在下で触媒的に水素メディエーターとして可逆的に作用することはこれまでに報告されていない。一方、同様な触媒作用を示すラジカル触媒として、背景技術の欄のところで説明したN-ヒドロキシフタルイミドなどのイミド化合物が知られている。本触媒は、アルカン、アルコール、ケトン等の反応に有効であり、炭素ラジカルを選択的に生成させることを特徴としている。それに対して、本発明の酸化触媒は、炭素ラジカル生成のみならず、前述したような種々の有機基質からラジカルを選択的に生成させることができるため、多くの有機基質の酸素酸化に適用することが可能である。

## 【実施例】

## 【0045】

実施例および比較例において種々の物性は以下の方法により測定した。

## (1) 固体粉末に含まれる金属量の測定

固体粉末に含まれる金属の量は、蛍光X線分析装置（RIX-3000型、理学電気工業社製）を用い、以下の条件で測定した。

## ・ X線励起条件

ターゲット元素: Rh

管電圧: 50 kV

管電流: 50 mA

分光結晶: AlとSiの測定にはポリエチレンテレフタレート、その他の金属には弗化リチウム

検出器: シンチレーションカウンター型検出器

## ・ サンプルの調製

既知量の固体粉末に結晶性セルロースを希釈混合して混合粉体を得、得られた混合粉体をアルミリングにとり、錠剤成型機を用いて圧力20 tの条件でタブレットを作製した。

## ・ 検量線の作製

固体粉末の代わりに異なる量の金属酸化物を含有するタブレットを上記と同様に作製し、金属の波長強度を測定して検量線を作製した。

## 【0046】

## (2) シクロヘキシルアミンの転化率及びシクロヘキサノンオキシムの選択率

実施例及び比較例においてシクロヘキシルアミンの酸化反応の結果を評価するために用いるシクロヘキシルアミンの転化率及びシクロヘキサノンオキシムの選択率は、それぞれ下記の式によって定義される。

## ・ シクロヘキシルアミンの転化率 (%)

= (反応したシクロヘキシルアミンのモル数 / 仕込んだシクロヘキシルアミンのモル数) × 100

## ・ シクロヘキサノンオキシムの選択率 (%)

= (生成したシクロヘキサノンオキシムのモル数 / 反応したシクロヘキシルアミンのモル数) × 100

生成物の分析はガスクロマトグラフィーで行った。ガスクロマトグラフィーは、米国、J&W SCIENTIFIC社製のキャピラリーカラム (30 cm、商品名: DB-1

701) を用い、FID 検出器を用いて行った。

【0047】

【実施例 1】

＜酸化促進剤の調製＞

市販の  $\gamma$ -アルミナ (比表面積:  $282 \text{ m}^2/\text{g}$ ) (西尾工業 (株) 製) を  $120^\circ\text{C}$  にて一夜乾燥し、担体として用いた。パラタングステン酸アンモニウム 5 水和物 (和光純薬工業 (株) 製)  $1.4 \text{ g}$  を  $60 \text{ g}$  の水に溶解した後、乾燥した  $\gamma$ -アルミナ  $10 \text{ g}$  を添加して懸濁溶液とした。

この懸濁溶液をガラスフラスコに入れ、ロータリーエバポレーターに設置し、常圧下に温度  $90^\circ\text{C}$  のオイルバスに浸して  $1.5$  時間ゆっくり攪拌混合してスラリーを得た。次いで、スラリーを濃縮乾固処理し、得られた粉体をガラス製の管状炉に入れ、常圧下、空気を供給しながら  $500^\circ\text{C}$  にて  $4$  時間焼成し、酸化タングステンがアルミナに担持されている固体粉末を得た。得られた固体粉末のタングステン含有量は約  $9$  重量%であった。

【0048】

＜シクロヘキシルアミンの酸化反応＞

次に、酸化触媒として  $1, 1$ -ジフェニル- $2$ -ピクリルヒドラジン (シグマアルドリッチジャパン (株) 製)  $0.03 \text{ g}$ 、上記で得た酸化促進剤  $0.1 \text{ g}$  およびシクロヘキシルアミン (和光純薬工業 (株) 製)  $3.0 \text{ g}$  をマグネチックスターラーを備えた SUS 316 製の高圧オートクレープ式反応器 (総容量  $100 \text{ ml}$ ) に仕込み、オートクレープを閉じて、系内を窒素ガスで置換した後、 $7$  体積%の酸素を含有する窒素の混合ガスを気相部に導入し、系内全圧を  $5 \text{ MPa}$  まで昇圧した。次いで、オイルバスに反応器を固定し、攪拌下に反応温度を  $80^\circ\text{C}$  として  $4$  時間反応させた。

冷却後、残留圧を除いて、オートクレープを開放し、内容物をエタノールで希釈した後、触媒を濾別し、濾液をガスクロマトグラフィーによって分析した。

シクロヘキシルアミンの転化率は  $20.1\%$  であり、シクロヘキサノンオキシムの選択率は  $94.0\%$  であった。これは、シクロヘキサノンオキシムの選択率及び活性において、大きく優れていることを示す。

【0049】

【実施例 2】

酸化触媒として  $1, 1$ -ジフェニル- $2$ -ピクリルヒドラジル (シグマアルドリッチジャパン (株) 製)  $0.03 \text{ g}$  を用いた以外は、実施例 1 と同様にして反応を行った。その結果、シクロヘキシルアミンの転化率は  $22.3\%$  であり、シクロヘキサノンオキシムの選択率は  $92.6\%$  であった。

【実施例 3】

酸化触媒として  $1, 1$ -ジフェニル- $2$ -ピクリルヒドラジン  $0.02 \text{ g}$  および  $1, 1$ -ジフェニル- $2$ -ピクリルヒドラジル  $0.01 \text{ g}$  の混合物を用いた以外は、実施例 1 と同様にして反応を行った。その結果、シクロヘキシルアミンの転化率は  $21.4\%$  であり、シクロヘキサノンオキシムの選択率は  $93.5\%$  であった。

【0050】

【実施例 4】

酸化触媒として  $2, 2$ -ジ (4-*t*-オクチルフェニル) - $1$ -ピクリルヒドラジル (シグマアルドリッチジャパン (株) 製)  $0.03 \text{ g}$  を用いた以外は、実施例 1 と同様にして反応を行った。その結果、シクロヘキシルアミンの転化率は  $23.5\%$  であり、シクロヘキサノンオキシムの選択率は  $90.6\%$  であった。 [実施例 5]

酸化触媒として  $1, 1$ -ジフェニル- $2$ -ピクリルヒドラジル  $0.03 \text{ g}$  を用い、反応温度を  $100^\circ\text{C}$  として  $2$  時間反応させた以外は、実施例 1 と同様にして反応を行った。その結果、シクロヘキシルアミンの転化率は  $19.4\%$  であり、シクロヘキサノンオキシムの選択率は  $90.2\%$  であった。

【実施例 6】

酸化触媒として  $1, 1$ -ジフェニル- $2$ -ピクリルヒドラジル  $0.03 \text{ g}$  を用い、反応

温度を120℃として2時間反応させた以外は、実施例1と同様にして反応を行った。その結果、シクロヘキシルアミンの転化率は43.7%であり、シクロヘキサノンオキシムの選択率は86.3%であった。

#### 【0051】

##### 〔実施例7〕

市販のγ-アルミナ（比表面積：282m<sup>2</sup>/g）を120℃にて一夜真空乾燥した。酢酸水素ニオブ10.7gを45g酢酸水溶液に溶解した後、乾燥したγ-アルミナ10gを滴下して懸濁溶液とした。この懸濁溶液をガラスフラスコに入れ、ロータリーエバポレーターに設置し、常圧下に温度90℃のオイルバスに浸して1.5時間ゆっくり攪拌混合させてスラリーを得た。次いで得られたスラリーを濃縮乾固処理し、得られた凝集乾燥物を更に120℃にて一夜乾燥させた。次いで、得られた粉体をガラス製の管状炉に入れ、常圧下、空気を供給しながら500℃にて4時間焼成処理を実施し、酸化ニオブがアルミナに担持されてなる固体粉末を得た。得られた固体粉末のニオブ含有量は約9重量%であった。こうして得られた固体粉末0.1gを酸化促進剤として用いた以外は、実施例1と同様にして反応を行った。その結果、シクロヘキシルアミンの転化率は25.3%であり、シクロヘキサノンオキシムの選択率は91.4%であった。

#### 【0052】

##### 〔実施例8〕

市販のチタニウムテトライソプロポキシド10.5gをガラスビーカーに入れ、ガラス棒で攪拌しながら、脱イオン水13.8gを少量ずつ滴下してゲル状の生成物を得た。生成したゲルを一夜熟成させた後、130℃で真空乾燥させ、乾燥したゲルをガラス製管状炉に入れ、減圧下で空気を供給しながら550℃にて5時間焼成処理を実施し、白色のチタニア粉末を得た。こうして得られたチタニア粉末0.1gを酸化促進剤として用いた以外は、実施例1と同様にして反応を行った。その結果、シクロヘキシルアミンの転化率は19.2%であり、シクロヘキサノンオキシムの選択率は93.2%であった。

##### 〔実施例9〕

酸化促進剤を用いず、反応温度を120℃として2時間反応させた以外は、実施例1と同様にして反応を行った。その結果、シクロヘキシルアミンの転化率は16.6%であり、シクロヘキサノンオキシムの選択率は50.2%であった。

#### 【0053】

##### 〔比較例1〕

酸化触媒としてヒドラジラジカル化合物及びヒドラジン化合物を用いなかった以外は、実施例1と同様にして反応を行った。その結果、シクロヘキシルアミンの転化率は4.7%であり、シクロヘキサノンオキシムの選択率は72.0%であった。

##### 〔比較例2〕

酸化触媒を用いず、反応温度を120℃として2時間反応させた以外は、実施例1と同様にして反応を行った。その結果、シクロヘキシルアミンの転化率は21.8%であり、シクロヘキサノンオキシムの選択率は78.1%であった。

#### 【0054】

##### 〔比較例3〕

酸化触媒として2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジンN-オキシル（TEMPO）0.03gを用いた以外は、実施例1と同様にして反応を行った。その結果、シクロヘキシルアミンの転化率は0.3%であり、シクロヘキサノンオキシムの選択率は66.6%であった。

##### 〔比較例4〕

酸化触媒としてN-ヒドロキシフタルイミド0.03gを用いた以外は、実施例1と同様にして反応を行った。その結果、シクロヘキシルアミンの転化率は3.2%であり、シクロヘキサノンオキシムの選択率は42.1%であった。

##### 〔比較例5〕

酸化触媒及び酸化促進剤を用いず、反応温度を120℃として2時間反応させた以外は

、実施例 1 と同様にして反応を行った。その結果、シクロヘキシルアミンの転化率は 0.7 % であり、シクロヘキサノンオキシムの選択率は 14.4 % であった。

【産業上の利用可能性】

【0055】

以上説明した通り、本発明の酸化触媒を用いることにより、有用な化合物を穏和な条件で安全に高選択率、高効率かつ経済的な方法で製造することができる。本発明によって、高価な酸化剤の使用、目的化合物の収率及び選択性の低さ、製造工程の煩雑さ、エネルギーの大量消費等、従来の酸化プロセスが抱える問題点を克服することができる。

本発明の酸化触媒は、特に、アルカン類、オレフィン類、アルコール類、ケトン類、芳香族化合物、フェノール類、硫黄化合物、アミン類等の選択酸化反応に有利に利用できる。例えば、本発明の酸化触媒を用いると、過酸化水素等の高価な酸化剤を用いることなく、分子状酸素による選択酸化反応によって、シクロヘキシルアミンからシクロヘキサノンオキシムを穏和な条件で高選択率かつ高効率で製造することができる。

## 【書類名】 要約書

## 【要約】

【課題】 穏和な条件下で、分子状酸素により反応基質、例えば、アルカン類、オレフィン類、アルコール類、ケトン類、アルデヒド類、エーテル類、芳香族化合物、フェノール類、硫黄化合物、アミン類などを酸化することにより、有用な化学物質を高選択率、高効率かつ経済的な方法で製造し得る酸化触媒を提供すること、及び該酸化触媒を使用する化学物質の製造方法を提供すること、更には、分子状酸素によるシクロヘキシルアミンの選択酸化反応により、シクロヘキサノンオキシムを高選択率かつ高効率で製造する方法を提供することである。

【解決手段】 1, 1-ジフェニル-2-ピクリルヒドラジルなどのヒドラジラジカル化合物及び／又は1, 1-ジフェニル-2-ピクリルヒドラジンなどのヒドラジン化合物、または前記ヒドラジラジカル化合物及び／又はヒドラジン化合物と遷移金属化合物などの酸化促進剤との組み合わせからなる酸化触媒、及びこれらの酸化触媒の存在下、分子状酸素を用いて穏和な条件でアルカン類、オレフィン類、アルコール類、ケトン類、芳香族化合物、フェノール類、硫黄化合物、アミン類などの反応基質から目的生成物を製造する方法。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2003-279738
受付番号	50301230597
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0095
作成日	平成15年 8月 7日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成15年 7月25日
-------	-------------

【書類名】 手続補正書  
【あて先】 特許庁長官 今井 康夫 殿  
【事件の表示】  
【出願番号】 特願2003-279738  
【補正をする者】  
【識別番号】 303046314  
【氏名又は名称】 旭化成ケミカルズ株式会社  
【代理人】  
【識別番号】 100103436  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 武井 英夫  
【手続補正1】  
【補正対象書類名】 特許願  
【補正対象項目名】 発明者  
【補正方法】 変更  
【補正の内容】  
【発明者】  
【住所又は居所】 岡山県倉敷市潮通3丁目13番1 旭化成ケミカルズ株式会社内  
【氏名】 鈴木 賢  
【その他】 社内手続上の錯誤があった。尚、同日付で宣誓書を提出した。

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2003-279738
受付番号	50401034698
書類名	手続補正書
担当官	兼崎 貞雄 6996
作成日	平成16年 7月21日

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成16年 6月21日



【書類名】 出願人名義変更届 (一般承継)  
【提出日】 平成15年10月 7日  
【あて先】 特許庁長官 殿  
【事件の表示】  
    【出願番号】 特願2003-279738  
【承継人】  
    【識別番号】 303046314  
    【氏名又は名称】 旭化成ケミカルズ株式会社  
    【代表者】 藤原 健嗣  
【提出物件の目録】  
    【物件名】 商業登記簿謄本 1  
    【援用の表示】 平成03年特許願第046654号  
    【物件名】 承継証明書 1  
    【援用の表示】 平成03年特許願第046654号

特願 2003-279738

出願人履歴情報

識別番号

[000000033]

1. 変更年月日

2001年 1月 4日

[変更理由]

名称変更

住 所

大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

氏 名

旭化成株式会社

特願 2 0 0 3 - 2 7 9 7 3 8

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [ 3 0 3 0 4 6 3 1 4 ]

1. 変更年月日	2 0 0 3 年 8 月 2 0 日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都千代田区有楽町一丁目 1 番 2 号
氏 名	旭化成ケミカルズ株式会社